

⑫ 公開特許公報(A)

平1-132607

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成1年(1989)5月25日

C 08 F 36/00

MPC

8721-4J

審査請求 未請求 請求項の数 26 (全9頁)

⑬ 発明の名称 キャップ付ポリジエン

⑭ 特 願 昭63-252883

⑮ 出 願 昭63(1988)10月6日

優先権主張 ⑯ 1987年10月15日 ⑰ 米国(U S) ⑱ 108846

⑲ 発 明 者 アデル・フアーハン・アメリカ合衆国オハイオ州44210, バス, イヴレット・ロード 5040
ハラサ⑲ 発 明 者 バリー・アレン・マト アメリカ合衆国オハイオ州44313, アクロン, エンディコ
ラナ ット・ドライブ 1036⑲ 出 願 人 ザ・グッドイヤー・タ アメリカ合衆国オハイオ州44316, アクロン, イースト・マ
イヤ・アンド・ラバ ーケット・ストリート 1144
ー・カンパニー⑲ 代 理 人 弁理士 湯浅 恭三 外3名
最終頁に続く

明 細 書

1. [発明の名称]

キャップ付きポリジエン

2. [特許請求の範囲]

1. 少なくとも1種の共役ジオレフィンモノマーから誘導される反復単位よりなるポリマー鎖からなり、該ポリマー鎖がシアニド基および複素環式芳香族窒素含有基よりなる群から選ばれる員子を末端に有する、カーボンブラックに対する高度の親和性を備えたポリジエン。

2. 金属末端基付きポリジエンを(a)構造式

$X-A-C\equiv N$ (式中、Xはハロゲン原子を表わし、Aは1~20個の炭素原子を含むアルキレン基を表わす)を有するハロゲン化ニトリル、(b)複素環式芳香族窒素含有化合物、および(c)安息香酸アルキルよりなる群から選ばれるキャッピング剤と反応させることよりなる、カーボンブラックに対する高度の親和性を備えたポリジエンの製法。

3. ポリマー鎖が約50,000~約500,000の数平均分子量を有する、請求項第1項に記載のポ

リジエン。

4. 共役ジオレフィンモノマーが4~8個の炭素原子を含む、請求項第3項に記載のポリジエン。

5. シアニド基および複素環式芳香族窒素含有基よりなる群から選ばれる員子がシアニド基である、請求項第4項に記載のポリジエン。

6. ポリマー鎖がピリジル基を末端に有する、請求項第4項に記載のポリジエン。

7. ポリマー鎖が100,000~250,000の数平均分子量を有する、請求項第5項に記載のポリジエン。

8. ポリマー鎖がポリブタジエンからなる、請求項第7項に記載のポリジエン。

9. ポリマー鎖がスチレンおよびブタジエンから誘導される反復単位よりなる、請求項第7項に記載のポリジエン。

10. ポリマー鎖がポリイソブレンからなる、請求項第7項に記載のポリジエン。

11. ポリマー鎖がピリジル基を末端に有する、請求項第8項に記載のポリジエン。

12. 金属がリチウム、バリウム、マグネシウム、ナトリウムおよびカリウムよりなる群から選ばれ；ポリジェンが少なくとも1種の共役ジオレフィンモノマーから誘導される反復単位よりなり；ポリジェンが50,000～500,000の数平均分子量を有する、請求項第2項に記載の方法。

13. 反応が0～150℃の温度で行われ；ポリジェンが4～8個の炭素原子を含む少なくとも1種の共役ジオレフィンモノマーから誘導される反復単位よりなり；ポリジェンがリチウムを末端に有する、請求項第12項に記載の方法。

14. キャッピング剤がハロゲン化ニトリルである、請求項第13項に記載の方法。

15. キャッピング剤が安息香酸アルキルである、請求項第13項に記載の方法。

16. キャッピング剤がピリジンである、請求項第13項に記載の方法。

17. ハロゲン化ニトリルが構造式 $X-A-C\equiv N$ (式中、Xはフッ素原子、臭素原子および塩素原子よりなる群から選ばれるハロゲン原子を要し、

Aは1～4個の炭素原子を有するアルキレン基を要す)を有する、請求項第14項に記載の方法。

18. ハロゲン化ニトリルがクロルアセトニトリルである、請求項第17項に記載の方法。

19. 安息香酸アルキル中のアルキル基が1～6個の炭素原子を含む、請求項第15項に記載の方法。

20. 安息香酸アルキルが安息香酸メチルおよび安息香酸エチルよりなる群から選ばれる、請求項第15項に記載の方法。

21. キャッピング剤がフェナントロリンである、請求項第13項に記載の方法。

22. 請求項第15項に記載の方法により製造されるキャップ付きポリジェン。

23. 金属末端基付きポリマーが開始剤としてリチウムアミドを用いて合成された、請求項第2項に記載の方法。

24. 金属末端基付きポリマーが開始剤としてアミノアルキルリチウム化合物を用いて合成された、請求項第2項に記載の方法。

25. リチウムアミドがリチウムピロリジドである、請求項第23項に記載の方法。

26. ポリマー鎖がイソプレンおよびブタジエンから誘導される反復単位よりなる、請求項第7項に記載のポリジェン。

3. (発明の詳細な説明)

(発明の分野)

本発明はカーボンブラックに対し高度の親和性をもつポリジェン、すなわちキャップ付きポリジェン(Capped polydiene)に関する。

周期表第Ⅰ族および第Ⅱ族の金属はモノマーからポリマーへの重合を開始するために一般に使用されている。例えばリチウム、バリウム、マグネシウム、ナトリウムおよびカリウムはこの種の重合にしばしば用いられる金属である。この型の開始剤系は立体的に調節されたポリマーを製造するために使用できるので、商業的に重要である。例えばリチウム開始剤はイソプレンからシス-1,4-ポリイソプレンへの陰イオン重合の開始、または1,3-ブタジエンから高ビニルポリブタジエン

への重合の開始に使用できる。

この種の重合に際し形成されるポリマーは重合の開始に用いられた金属を末端に有し、時にリビングポリマーと呼ばれる。これらがリビングポリマーと呼ばれるのは、金属開始剤を末端に有するポリマー鎖は利用できるモノマーすべてが消費されるまで生長し続ける、すなわち生き続けているからである。この種の金属開始剤を用いて製造されたポリマーは普通は本質的に線状の構造をもち、普通は認めうる量の分枝を含まない。

これらのポリマーは普通はイオウ、カーボンブラック、促進剤、分解防止剤、および他の目的とするゴム用化学薬品と配合されたのち、加硫または硬化されて有用な物品に成形される。この種の硬化ゴムの物理的特性はポリジェンゴム全体にカーボンブラックが均一に分散する程度に依存することが確証されている。一方これは、カーボンブラックがそのポリジェンに対してもつ親和性の水準に関係がある。これはポリジェンを用いて製造されるゴム製品の物理的特性を改良する際に実際

上重要になる可能性がある。例えばタイヤの転り抵抗およびけん引特性は、それに用いるポリジエンゴムに対するカーボンブラックの親和性を改良することによって改良できる。従ってそのポリジエンゴムのカーボンブラックに対する親和性を改良することは極めて望ましいであろう。それは、タイヤトレッドの配合に用いられるポリジエンゴム全体にカーボンブラックが良好に分散するほどヒステリシス値が低下し、その結果これから製造されるタイヤの転り抵抗が低下するからである。60℃におけるタンデルタ(tan delta)値が低いことはヒステリシスが低いことを示し、従って60℃におけるタンデルタ値が低いポリジエンを用いて製造されたタイヤの転り抵抗は低い。カーボンブラックがポリジエン全体に良好に分散するほど0℃におけるタンデルタ値は高くなり、その結果これから製造されるタイヤのけん引特性も良好になる。

(発明の要約)

本発明はジエンゴムに対するカーボンブラック

取アルキルよりなる群から選ばれるキャッピング剤と反応させることよりなる、カーボンブラックに対する高度の親和性を備えたポリジエンの製法をも開示する。

金属末端基付きポリマーの合成に際してはリチウムアミドを用いることが極めて好ましい。それは、それらの使用によって追加の極性基がポリジエン鎖に取込まれるからである。従って上記の官能化された開始剤を本発明によるキャッピング剤と併用することにより、ポリジエン鎖の両端を極性基でキャップすることができる。

(発明の詳細な記述)

本発明はカーボンブラックに対するポリジエンの親和性を改良する、ポリジエンのキャッピング法を提供する。本発明は周期表第Ⅰ族または第Ⅱ族の金属を末端に有する如何なるポリマーをキャップするためにも採用できる。これらのポリマーは当業者に周知の方法により製造することができる。この種のポリマーの製造に際し採用される重合を開始するために用いられる開始剤は、極めて

の親和性を改良するためにジエンゴムをキャップする手段を提供する。本発明の技術を用いることにより、ポリジエン全体にわたるカーボンブラックのより良好な分散物を製造することができる。カーボンブラックに対する高度の親和性を備えた本発明のキャップ付きポリジエンを用いて、より低い水準の転り抵抗およびより良好なけん引特性を備えたタイヤを製造することができる。

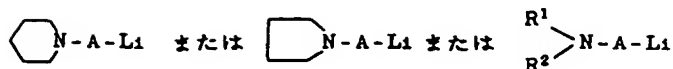
より詳細には、本発明は少なくとも1種の共役ジオレフィンモノマーから誘導される反復単位よりなるポリマー鎖からなり、その際ポリマー鎖がシアニド基および複素環式芳香族窒素含有基よりなる群から選ばれる員子を末端に有する、カーボンブラックに対する高度の親和性を備えたポリジエンを開示する。

本発明は、金属末端基付きポリジエンを(a)構造式 $X-A-C\equiv N$ (式中、Xはハロゲン原子を表わし、Aは1~20個の炭素原子を含むアルキレン基を表わす)を有するハロゲン化ニトリル、(b)複素環式芳香族窒素含有化合物、および(c)安息香

一般的にはバリウム、リチウム、マグネシウム、ナトリウムおよびカリウムよりなる群から選ばれる。リチウムおよびマグネシウムはこの種の金属末端基付きポリマー(リビングポリマー)の合成に際し最も一般的に用いられる金属である。米国特許第4,048,420号明細書—その全体をここに参考として引用する—には平均粒径2ミクロン以下の極めて微細なリチウムにより触媒される、リチウム末端基付きポリマーの合成が記載されている。

有機リチウム化合物はこの種の重合に用いるのに好ましい開始剤である。開始剤として用いられる有機リチウム化合物は普通は有機モノリチウム化合物である。開始剤として好ましい有機リチウム化合物は式 $R-Li$ (式中、Rは1~約20個の炭素原子を含む炭化水素残基(hydrocarbyl radical)を表わす)により表わされる単官能性化合物である。一般にこの種の単官能性有機リチウム化合物は1~約10個の炭素原子を含むであろう。好ましい有機リチウム化合物の代表例には、メチ

ルリチウム、エチルリチウム、イソプロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*n*-ヘキシルリチウム、*n*-オクチルリチウム、*t*-オクチルリチウム、*n*-デシルリチウム、フェニルリチウム、1-ナフチルリチウム、4-ブチルフェニルリチウム、*p*-トリルリチウム、4-フェニルブチルリチウム、シクロヘキシルリチウム、4-ブチルシクロヘキシルリチウムおよび4-シクロヘキシルブチルリチウムが含まれる。*Sec*-ブチルリチウムが極めて好ましい有機リチウム開始剤である。リチウムアミドも両端に極性基を有するポリジェンの製造に使用できるので極めて好ましい開始剤である。リチウムアミドによって与えられる追加の極性官能性によってカーボンブラックとの相互作用が高まり、その結果ポリマー-カーボンブラックの分散性がより良好になる。使用できるリチウムアミドにはリチウムピロリジドが含まれる。下記の構造式をもつアミノアルキルリチウム化合物も好ましい開始剤である。



これらの式中、Aは1~20個の炭素原子を含むアルキレン基を表わし、 R^1 および R^2 は同一でも異なってもよく、1~20個の炭素原子を含むアルキル基を表わす。

有機リチウム開始剤の使用量は合成されるポリマーの目的分子量、および採用される厳密な重合温度に応じて異なるであろう。目的分子量のポリマーを製造するのに必要な厳密な有機リチウム化合物の量は当業者が容易に確認することができるが、一般的に0.01~1 phm (モノマー100重量部当たりの部)の有機リチウム開始剤が用いられるであろう。大部分の場合、0.01~0.1 phmの有機リチウム開始剤が用いられ、0.025~0.07 phmの有機リチウム開始剤を用いるのが好ましいであろう。

本発明が関与する、有機単官能性開始剤を用いて製造できる金属末端基付きポリマーは、一般構

造式P-M (式中、Pはポリマー鎖を表わし、Mは第Ⅰ族または第Ⅱ族の金属を表わす)をもつ。本発明の実施に際し用いられる金属末端基付きポリマーは実際上いかなる分子量であってもよい。しかし約50,000~約500,000の数平均分子量をもつポリマーを用いた場合に本発明の最大の利点が発現されるであろう。普通はこの種のポリマーは100,000~250,000の数平均分子量をもつことが好ましい。この種の金属末端基付きポリマーの合成に用いられる金属開始剤は多官能性有機金属化合物であってもよい。例えば、この種の重合を開始するために二官能性有機金属化合物を用いることもできる。この種の二官能性有機金属化合物を開始剤として用いると、一般に一般構造式M-P-M (式中、Pはポリマー鎖を表わし、Mは第Ⅰ族または第Ⅱ族の金属を表わす)をもつポリマーが生成する。鎖の両端に第Ⅰ族または第Ⅱ族の金属を有するこの種のポリマーは、それらの鎖の両端にキャッピング剤が結合すべく処理することができる。二官能性開始剤を使用し、鎖の両

端をキャップすることにより得られる利点によって、カーボンブラックとの相互作用が更に改良される。

炭素-炭素二重結合を含む多種の不飽和モノマーを上記の金属触媒により重合させてポリマーにすることができる。この型の金属開始剤系を用いてジェンモノマーを重合させることによりエラストマー状またはゴム状のモノマーを合成することができる。重合させて合成ゴム状ポリマーとすることができるジェンモノマーは共役または非共役ジオレフィンの何れであってもよい。4~8個の炭素原子を含む共役ジオレフィン系モノマーが一般に好ましい。ビニル置換芳香族モノマーを1種または2種以上のジェンモノマーと共重合させてゴム状ポリマー、例えばステレン-ブタジェンゴム(SBR)にすることもできる。重合させてゴム状ポリマーにすることができる共役ジェンモノマーの若干の代表例には1,3-ブタジェン、イソプレン、1,3-ペンタジェン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジェン、2-メチル-1,3-ペンタジェン、

2,3-ジメチル-1,3-ペンタジエン、2-フェニル-1,3-ブタジエン、および4,5-ジエチル-1,3-オクタジエンが含まれる。ゴム状ポリマーの合成に使用できるビニル置換芳香族モノマーの若干の代表例にはスチレン、1-ビニルナフタリン、3-メチルスチレン、3,5-ジエチルスチレン、4-プロピルスチレン、2,4,6-トリメチルスチレン、4-ドデシルスチレン、3-メチル-5-n-ヘキシルスチレン、4-フェニルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、3,5-ジフェニルスチレン、2,3,4,5-テトラエチルスチレン、3-エチル-1-ビニルナフタリン、6-イソプロピル-1-ビニルナフタリン、6-シクロヘキシル-1-ビニルナフタリン、7-ドデシル-2-ビニルナフタリン、 α -メチルスチレンなどが含まれる。

金属末端基付きポリマーは一般に不活性有機溶剤、例えば飽和脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素またはエーテルを用いる溶液重合において製造される。この種の溶液重合に用いられる溶剤は普通

は分子当たり約4～約10個の炭素原子を含み、重合条件下で液体であろう。適切な有機溶剤の若干の代表例にはペンタン、イソオクタン、シクロヘキサン、n-ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、テトラヒドロフランなどの単独または混合物が含まれる。この種の溶液重合によってポリマーセメント（極めて粘稠なポリマー溶液）が得られる。

この種のポリマー溶液中の金属末端基付きポリマーは、化学量論的量の本発明によるキャッピング剤のうち1種を溶液に添加するだけで、ニトリル基、複素環式芳香族窒素含有基、またはベンゾエート由来の基によりキャップすることができる。すなわちリビングポリマー中の末端金属基1モル当たり約1モルのキャッピング剤を添加する。この種のポリマーにおける金属末端基のモル数は開始剤中に用いられた金属のモル数であると推定される。勿論これよりも多量のキャッピング剤を添加することもできる。しかしより多量を用いることは最終ポリマー特性にとって有益ではない。そ

れにも拘わらず、少なくとも化学量論的量が実際に使用されるのを保証するために、またはキャッピング反応の化学量論を制御するために、僅かに過剰のキャッピング剤を用いることが多くの場合望ましいであろう。大部分の場合、処理されるリビングポリマー中の金属末端基のモル当たり約0.8～約1.1モルのキャッピング剤が用いられるであろう。ポリマー中の金属末端基付き鎖の末端すべてをキャップすることを目的としない場合は、これより少量のキャッピング剤を使用することができる。

本発明によるキャッピング剤は金属末端基付きリビングポリマーと極めて広い温度範囲にわたって反応するであろう。実際的な理由から、この種のリビングポリマーのキャッピングは普通は0～150℃の温度で行われるであろう。反応速度を高めるために大部分の場合30～100℃の温度を採用することが好ましく、50～80℃の温度が極めて好ましいであろう。キャッピング反応は極めて速やかであり、普通は0.5～4時間の範囲内の

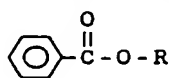
ごく短い反応時間を必要とするにすぎない。しかし場合により最大の転化率を保証するために約24時間までの反応時間を用いてもよい。

本発明の実施に用いられるキャッピング剤にはハロゲン化ニトリル、複素環式芳香族窒素含有化合物、および安息香酸アルキルが含まれる。使用できるハロゲン化ニトリルは構造式 $X-A-C\equiv N$ をもち、式中のXはハロゲン原子を表わし、Aは1～20個の炭素原子を含むアルキレン基を表わす。フッ素原子、臭素原子および塩素原子が好ましいハロゲン原子であり、塩素原子が極めて好ましい。大部分の場合Aは1～20個の炭素原子を含むアルキレン基を表わし、1～4個の炭素原子を含むアルキレン基、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基およびブチレン基が極めて好ましい。

使用できる複素環式芳香族窒素含有化合物は普通は4～14個の炭素原子を含み、更にイオウ原子および/または酸素原子を含むことができる。使用できる複素環式芳香族窒素含有化合物の若干

の代表例にはピロール、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、インドリジン、イソインドール、3H-インドール、シンノリン、プテリジン、 β -カルボリン、ペリミジンおよびフェナントロリンが含まれる。ピリジンが極めて好ましい複素環式芳香族塩基含有化合物である。

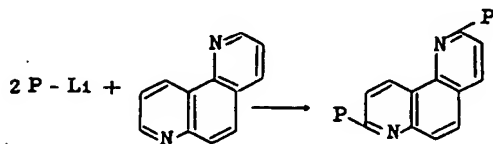
使用できる安息香酸アルキルは普通は8~28個の炭素原子を含むであろう。この種の安息香酸アルキルは下記の構造式をもつ。



式中、Rは1~20個の炭素原子を含むアルキル基を表わす。大部分の場合、Rは1~10個の炭素原子を含むアルキル基を表わし、1~6個の炭素原子を含むアルキル基が好ましい。安息香酸エチルが極めて好ましい安息香酸アルキルの例である。

本発明によるキャッピング剤は金属末端基付き

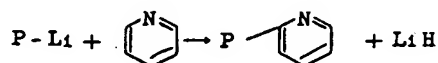
フェナントロリンは金属末端基付きポリジェン2個をキャップするために使用できるので、特に良好なキャッピング剤である。この場合、リビングポリマーの金属末端基1モル当たり約0.5モルのフェナントロリンを使用する。例えば1,7-フェナントロリンは次式のようにリチウム末端基付きポリジェン2個をキャップすることができる。



フェナントロリンは極性が高いという理由からもキャッピング剤として用いるのが好ましい。場合により、金属末端基付き連鎖をキャップするため、化学量論的量より多量を用いることが望ましいであろう。これによって金属末端基付きポリマー2個をキャップするフェナントロリン分子の数が制限され、金属末端基付きポリマー1個のみをキャップするフェナントロリンの量が増加する。フェ

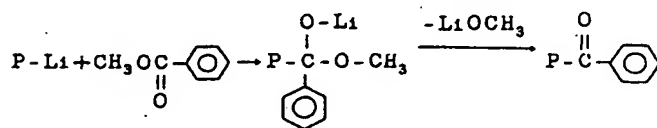
ポリジェンと反応し、金属を末端シアニド基、複素環式芳香族塩基含有基、または安息香酸アルキル由来の末端基で置換する。例えば金属末端基付きポリジェンをニトリルでキャップすると、シアニド基を末端に有するポリジェン鎖が生成するであろう。複素環式芳香族塩基含有化合物をキャッピング剤として用いると、末端にピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、インドリジニル基、イソインドリル基、3-H-インドリル基、シンノリニル基、プテリジニル基、 β -カルボリニル基、ペリミジニル基、フェナントロリニル基などを有するポリジェン鎖が生成するであろう。

例えば次式のようにピリジンを用いてリチウム末端基付きポリジェンをキャップすることができる。

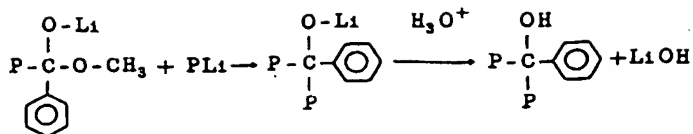


ナントロリンを単官能性キャッピング剤として用いることにより、キャップされる金属末端基付きポリジェンの総体的極性を高めることができる。

金属末端基付きポリジェンを安息香酸アルキルでキャップすると、これは安息香酸アルキルに由来する末端基をもつであろう。しかし安息香酸アルキルは二官能性キャッピング剤として作用することもでき、これによりこの極性基が2個のポリジェン鎖の中間に取込まれる。例えば安息香酸メチルを用いて次式のように第1のリチウム末端基付きポリジェンをキャップすることができ、



そして生成したキャップ付きポリジェンが第2のリチウム末端基付きポリジェンと次式のように反応することができる。



キャッピング反応終了後に、普通は残存するリビングポリジエンを“殺す”ことが望ましいであろう。これによってリビングポリマーは存在する可能性のある二酸化炭素と反応するのが防止されるであろう。このため普通はキャッピング反応後にキャッピング反応により消費されなかったリビングポリマーを除去するためにアルコール、例えばメタノールまたはエタノールをポリマーセメントに添加することが望ましい。次いでキャップ付きポリジエンゴムを標準法により採取することができる。次いでキャップ付きポリジエンを常法および標準的加硫温度により配合および硬化させることができる。例えば本発明によりキャップされたポリジエンゴムは普通は約120～約220℃の温度で硬化するであろう。大部分の場合、硬化を約135～約165℃の温度で行うことが好ましい

がら攪拌された。高ビニル含量のポリマーを製造するためにテトラメチルエチレンジアミンを改質剤として添加した。重合はn-ブチルリチウムの導入により開始された。約18 k_g/cm² (401 bar)の圧力を維持するために窒素を添加した。これにより空気、水または他の望ましくない不純物の侵入が阻止された。本質的に100%の転化率に達するまで52℃ (125°F)の温度で重合を進行させた。重合は約3時間を要した。

重合反応終了後に、生成したポリマーセメントの半量を対照としてイソプロパノール下に取り出した。イソプロパノールはリチウム末端基付きリビングポリマー鎖を殺し、これによって望ましくない副反応、例えば空気中の二酸化炭素との反応が起こるのが阻止された。反応器中に残存するポリマーセメントを、次いでクロルアセトニトリルを希溶液として含むポンプからのクロルアセトニトリルによりキャップした。クロルアセトニトリル対生成ポリマー中のリチウムのモル比は10:1であった。クロルアセトニトリルを反応器に導入

であろう。

本発明を以下の実施例により説明する。これらは説明のためのものにすぎず、本発明の範囲または本発明を実施しうる様式を限定するものとみなすべきではない。特に指示しない限り、部および多は重量により示される。

実施例 1

この実験の第1工程はリチウムを末端に有するリビングポリブタジエンの合成であった。この実験には18.9ℓ (5ガロン)の反応器を用いた。ヘキサン中1.6Mのn-ブチルリチウム溶液を添加し、これを反応器中で約66℃ (150°F)において約1時間攪拌することにより反応器を重合用に調整した。次いで反応器を冷却し、n-ブチルリチウム溶液を廃棄した。次いで反応器にヘキサン中の1,3-ブタジエンプレミックス溶液——ブタジエン18%を含有——を装填した。プレミックス溶液はあらかじめシリカゲルおよびアルミナ (Al₂O₃) に導通された。プレミックス溶液は酸素が存在しないことを保証するために窒素をこれに吹込みな

したのち少なくとも1時間、66℃ (150°F)にポリマーセメントを加熱した。次いで反応器を室温にまで冷却し、完全なキャッピングを誘導するために一夜攪拌し続けた。次いで酸化防止剤および少量のメタノールを添加した。ポリマーセメントを更に1時間攪拌したのち採取し、炉内で乾燥させた。生成したポリマーは60℃でのタンデルタ0.074、および0℃でのタンデルタ0.425を示した。これは対照について測定されたタンデルタに比べて著しく優れていた。事実、対照は60℃でのタンデルタ0.126、0℃でのタンデルタ0.330を示した。このようにクロルアセトニトリルをキャッピング剤として用いることにより60℃でのタンデルタが上昇し、かつ0℃でのタンデルタが低下した。従ってこのキャップ付きポリブタジエンを用いて製造されたタイヤは改良された転り抵抗および改良されたけん引特性を共に備えている。

一般的に60℃でのタンデルタ約0.10以下を示すことが極めて望ましい。普通は60℃でのタンデルタ約0.090以下を示すことがより望ましく、

60℃でのタンデルタ0.08以下が極めて好ましい。

実施例 2

実施例1で用いた方法を反復し、但しこの実験ではキャッピング剤として安息香酸エチルを安息香酸エチル対リチウム末端基5:1のモル比で用いた。この実験で生成したキャップ付きポリマーは60℃でのタンデルタ0.091、および0℃でのタンデルタ0.316を示した。これらのタンデルタ値は、対照につき測定されたもの—60℃で0.110および0℃で0.276—と比べて著しく優れていた。さらにGPCにより、生成したポリマーは数平均分子量約208,000をもつと判定された。

実施例 3

この実験は実施例1に明記されたものと同じ方法を採用して行われ、但しキャッピング剤としてビリジンをビリジン対リチウムのモル比100:1で用いた。生成したキャップ付きポリブタジエンは60℃で0.119のタンデルタ、および0℃で0.261のタンデルタをもつと判定された。生成したポリマーは更に数平均分子量139,000をもつと判定

ノール1000ccに注入し、攪拌してポリマーを凝固させ、過剰のキャッピング剤を除去した。凝集したポリマーをビーカーに移し、ヘキサンを550ccの水準になるまで添加した。混合物を攪拌してポリマーを溶解し、酸化防止剤2.25ミリモルを添加した。キャップ付きポリマーは風乾により採取され、カーボンブラックに対して高度の親和性を備えていた。

実施例 6

この実験においてはポリマー鎖の両端にキャップを有するSBRを製造した。ポリマーは実施例1に記載した方法に従って製造された。ヘキサン中のスチレン/ブタジエンプレミックス(12,512g)—スチレン3.5gおよび1,3-ブタジエン14.7gを含有—を18.9ℓ(5ガロン)の反応器に添加した。テトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)をTMEDA/Li=2のモル比で反応器に添加した。反応器を52℃(125°F)に加熱し、20ミリリチウムピロリジドを公称数平均分子量160,000となるのに十分な量で反応器に添加した。それ以上の

された。

実施例 4

この実験では実施例1に記載した方法を用いてキャップ付きポリブタジエンを製造し、但しキャッピング剤として安息香酸メチルをクロルアセトニトリルの代わりに用いた。生成したキャップ付きポリマーは60℃でのタンデルタ0.084、および0℃でのタンデルタ0.105をもつと判定された。

実施例 5

この実験ではポリマー鎖の両端にキャップを備えたポリジエンを製造した第1工程においてはヘキサン中の1,3-ブタジエンプレミックス—ブタジエン15gを含有—500ccを清浄な窒素フラッシュした946ml(1クォート)のボトルに添加した。リチウムピロリジド22ミリモルの添加により重合を開始し、ボトルをテフロンライニングしたふたでシールした。重合は63℃で約2時間進行させた。次いでクロルアセトニトリル22ミリモルをポリマーセメントに添加し、十分に混和するために振とうした。次いでポリマーセメントをメタ

転化率の変化が得られなくなるまで(本質的に100%の転化率)、52℃(125°F)で重合を進行させた。重合は約2時間を要した。

重合反応の終了時にポリマーセメントの約3分の1(3,281g)を、空気またはCO₂との反応を防止するために流動窒素下で6本の946ml(1クォート)のボトルに採取した。946mlのボトルそれぞれにエチルアルコール1ccを入れ、窒素でパージした。各ボトルに栓をし、次いで振とうして、エチルアルコールとの反応によりリビングポリマーを“殺した”。酸化防止剤/オゾン分解防止剤(ポリマーの $\frac{1}{100}$ 部)を各セメントに添加し、次いでポリマーを開放トレーに注ぎ出し、乾燥させた。

反応器中に残存するポリマーに、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン溶液(375cc、トルエン中0.021m)を添加して、このケトンに2モル当り過剰にした(“生きている”リチウムに対し)。反応器を室温にまで冷却し、ポリマーセメントを一夜攪拌した。翌日、反応器温度を68

℃(155°F)に高め、溶液をこの温度で6時間攪拌した。エチルアルコール(2cc)を反応器に添加し、残留するリビングポリマーの活性を停止させた。反応器温度を室温にまで低下させたのちポリマーセメントを反応器から排出させ、酸化防止剤/オゾン分解防止剤(ポリマーの $\frac{1}{100}$ 部)をセメントに攪拌混入した。セメントを開放トレー中で52℃(125°F)において乾燥させた。

配合後に両端キャップ付きSBRは60℃でのタンデルタ0.100、および0℃でのタンデルタ0.390を示した。4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノンで処理しなかったSBRについてのそれぞれ0.114および0.39の値と対比。更にキャップされていないがロ-ブチルリチウムを開始剤として用いて製造され、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノンで処理されなかった同様なSBRは60℃でのタンデルタ0.140、および0℃でのタンデルタ0.324を示した。

本発明を説明するために特定の代表的な形態および詳細を示したが、本発明の範囲内でこれから

逸脱することなく種々の変更をなしうることは当業者には明らかであろう。

代理人 弁理士 湯 浅 恭

(外3名)



第1頁の続き

⑦発明者

シルヴィア・アイリー
ン・ロバートソノーウ
イルコツクス

アメリカ合衆国オハイオ州44313, アクロン, ロレナ
2021